

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: 20520060153206

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

氯稳定化的非 IPR 富勒烯

Chlorine Stabilized non-IPR Fullerene

谭 元 植

指导教师姓名: 郑兰荪 院士

谢素原 教授

专 业 名 称: 无机化学

论文提交日期: 2010 年 12 月

2010 年 12 月

氮稳定化的非H<sub>2</sub>富勒烯

谭元植

指导教师

郑兰荪

院士

谢素原

教授

厦门大学

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
第一章 绪论 .....	1
1.1 内嵌非IPR富勒烯 .....	3
1.1.1 内嵌非IPR富勒烯稳定化的原理.....	3
1.1.2 非IPR内嵌金属富勒烯的合成方法.....	6
1.1.3 非IPR内嵌金属富勒烯的分离方法.....	6
1.1.4 非IPR内嵌金属富勒烯的表征方法.....	8
1.1.5 已合成表征的非IPR内嵌富勒烯.....	9
1.2 外部衍生化稳定非IPR富勒烯 .....	10
1.2.1 非IPR富勒烯外部衍生化的原理.....	10
1.2.2 外部非IPR富勒烯衍生物的合成方法.....	12
1.2.3 外部非IPR富勒烯衍生物的分离.....	13
1.2.4 外部非IPR富勒烯衍生物的表征.....	14
1.2.5 通过外部衍生稳定化的非IPR富勒烯.....	14
1.3 非IPR富勒烯的化学反应性.....	18
1.4 富勒烯形成机理 .....	19
1.4.1 富勒烯形成机理.....	19
1.4.2 Stone-Wales转变.....	21
1.5 富勒烯及富勒烯衍生物的应用 .....	22
1.5.1 富勒烯的超导性能.....	22
1.5.2 发光性能.....	22
1.5.3 富勒烯杂化有机太阳能电池.....	23
1.5.4 富勒烯衍生物的生物医学应用.....	24
1.5.5 催化性能.....	26
1.6 本论文的选题依据和研究内容 .....	26
参考文献 .....	26
第二章 氯稳定化的非IPR C <sub>60</sub> 异构体 .....	43
2.1 实验部分 .....	44
2.1.1. 实验条件.....	44

2.1.1.1 试剂.....	44
2.1.1.2 高效液相色谱.....	44
2.1.1.3 液相质谱条件.....	44
2.1.1.4 X-射线衍射分析.....	45
2.1.1.5 紫外吸收光谱.....	45
2.1.1.6 核磁共振谱.....	45
2.1.1.7 红外光谱.....	45
2.1.2 氯化富勒烯烟灰的合成和提取.....	46
2.1.3 非IPR C <sub>60</sub> 异构体的分离.....	46
2.1.3.1 <sup>1809</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>8</sub> 高效液相色谱分离流程.....	46
2.1.3.2 <sup>1804</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>12</sub> 高效液相色谱分离流程.....	47
2.1.4 非IPR C <sub>60</sub> 异构体的质谱表征.....	49
2.1.5 非IPR C <sub>60</sub> 异构体紫外可见-近红外光谱.....	50
2.1.6 非IPR C <sub>60</sub> 异构体的红外光谱.....	51
2.1.7 非IPR C <sub>60</sub> 异构体的晶体结构表征.....	52
2.1.7 非IPR C <sub>60</sub> 异构体的核磁表征.....	54
2.1.8 <sup>1809</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>8</sub> 的傅克烃基化反应.....	56
2.1.8.1 <sup>1809</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 结构表征.....	56
2.2 结果与讨论.....	59
参考文献.....	66
<b>第三章 小富勒烯氯化物C<sub>56</sub>Cl<sub>10</sub>.....</b>	<b>69</b>
3.1 实验部分.....	70
3.1.1 实验条件.....	70
3.1.2 原始产物的合成和提取.....	70
3.1.3 <sup>913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> 的分离.....	70
3.1.4 <sup>913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> 的质谱表征.....	70
3.1.5 <sup>913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> 紫外可见-近红外光谱.....	71
3.1.6 <sup>913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> 的红外光谱.....	71
3.1.7 <sup>913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> 的晶体结构表征.....	72
3.2 结果与讨论.....	73
参考文献.....	77
<b>第四章 含三重顺联相邻五元环的氯化富勒烯.....</b>	<b>80</b>
4.1 实验部分.....	80
4.1.1 实验条件.....	80
4.1.2 原始产物的合成和提取.....	81
4.1.3 多级高效液相色谱分离.....	81
4.1.3.1 <sup>540</sup> C <sub>54</sub> Cl <sub>8</sub> 和 <sup>864</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>12</sub> 的分离.....	81
4.1.3.2 <sup>4169</sup> C <sub>66</sub> Cl <sub>6</sub> 和 <sup>4169</sup> C <sub>66</sub> Cl <sub>10</sub> 的分离.....	82

4.1.4 质谱表征.....	83
4.1.4.1 $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ 的质谱表征.....	83
4.1.4.2 $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ 的质谱表征.....	84
4.1.4.3 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ 的质谱表征.....	84
4.1.4.4 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ 的质谱表征.....	85
4.1.5 紫外可见-近红外光谱.....	85
4.1.5.1 $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ 的紫外可见-近红外光谱.....	85
4.1.5.2 $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ 的紫外可见-近红外光谱.....	86
4.1.5.3 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ 的紫外可见-近红外光谱.....	86
4.1.5.4 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ 的紫外可见-近红外光谱.....	87
4.1.6 $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ , $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ , $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ 及 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ 傅立叶变换红外光谱.....	87
4.1.7 X-射线单晶衍射分析.....	88
4.1.7.1 $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ X-射线单晶衍射分析.....	88
4.1.7.2 $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ X-射线单晶衍射分析.....	88
4.1.7.3 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ 的X-射线单晶衍射分析.....	89
4.1.7.4 $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ X-射线单晶衍射分析.....	90
4.2 结果与讨论.....	91
参考文献.....	98
<b>第五章 氯稳定化的含相邻五元环的富勒烯<math>\text{C}_{78}</math>.....</b>	<b>100</b>
5.1 实验部分.....	101
5.1.1 实验条件.....	101
5.1.2 原始产物的合成和提取.....	101
5.1.3 多级高效液相色谱分离.....	101
5.1.4 质谱表征.....	102
5.1.4.1 $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ 的质谱表征.....	102
5.1.4.1 $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ 的质谱表征.....	103
5.1.5 $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ 和 $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ 的紫外可见-近红外光谱.....	103
5.1.5 $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ 和 $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ 的傅立叶变换红外光谱.....	104
5.1.6 $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ 的 $^1\text{H}$ 核磁共振谱.....	104
5.1.7 $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ 的X-射线单晶衍射表征.....	105
5.2 结果与讨论.....	106
参考文献.....	112
<b>第六章 含有七元环的富勒烯<math>\text{C}_{68}</math>.....</b>	<b>118</b>
6.1 实验部分.....	119
6.1.1 实验条件.....	119
6.1.2 原始产物的合成和提取.....	119
6.1.3 $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ 多级高效液相色谱分离.....	119
6.1.4 $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ 质谱表征.....	120
6.1.5 $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ 紫外可见-近红外光谱表征.....	120

6.1.6 C <sub>68</sub> Cl <sub>6</sub> X-射线单晶衍射表征 .....	121
<b>6.2 结果与讨论 .....</b>	<b>122</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>127</b>
<b>第七章 含相邻五元环的C<sub>70</sub> 异构体的分离和表征 .....</b>	<b>131</b>
<b>7.1 实验部分 .....</b>	<b>131</b>
7.1.1 实验条件 .....	131
7.1.2 原始产物的合成和提取 .....	131
7.1.3 <sup>#8064</sup> C <sub>70</sub> Cl <sub>10</sub> 多级高效液相色谱分离 .....	132
7.1.4 <sup>#8064</sup> C <sub>70</sub> Cl <sub>10</sub> 质谱表征 .....	133
7.1.5 <sup>#8064</sup> C <sub>70</sub> Cl <sub>10</sub> 紫外可见-近红外光谱表征 .....	134
7.1.5 <sup>#8064</sup> C <sub>70</sub> Cl <sub>10</sub> 傅立叶变换红外光谱表征 .....	134
7.1.6 <sup>#8064</sup> C <sub>70</sub> Cl <sub>10</sub> X-射线单晶衍射表征 .....	135
<b>7.2 结果与讨论 .....</b>	<b>136</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>140</b>
<b>第八章 C<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub> 的分离和表征 .....</b>	<b>143</b>
<b>8.1 实验部分 .....</b>	<b>143</b>
8.1.1 实验条件 .....	143
8.1.2 原始产物的合成和提取 .....	143
8.1.3 多级高效液相色谱分离 .....	144
8.1.4 <sup>#11188</sup> C <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> 的质谱表征 .....	145
8.1.5 <sup>#11188</sup> C <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> 的紫外可见-近红外光谱 .....	145
8.1.5 <sup>#11188</sup> C <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> 的傅立叶变换红外光谱 .....	146
8.1.6 <sup>#11188</sup> C <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> 的X-射线单晶衍射表征 .....	146
8.1.7 <sup>#11188</sup> C <sub>72</sub> Cl <sub>4</sub> 的 <sup>13</sup> C核磁共振谱 .....	148
<b>8.2 结果与讨论 .....</b>	<b>149</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>153</b>
<b>附录 .....</b>	<b>143</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>143</b>



## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>iii</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Non-IPR endofullerenes .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Principles of non-IPR endofullerenes stabilized by endohedral derivatization.....	3
1.1.2 Synthesis of non-IPR endofullerenes .....	6
1.1.3 Isolation of non-IPR endofullerenes .....	6
1.1.4 Characterization of non-IPR endofullerenes .....	8
1.1.5 Non-IPR endofullerenes synthesized and characterized .....	9
<b>1.2 Non-IPR fullerenes stabilized by exohedral derivatization .....</b>	<b>10</b>
1.2.1 Principles of non-IPR fullerenes stabilized by exohedral derivatization .....	10
1.2.2 Synthesis of non-IPR exofullerenes .....	12
1.2.3 Isolation of non-IPR exofullerenes .....	13
1.2.4 Characterization of non-IPR exofullerenes .....	14
1.2.5 Non-IPR exofullerenes synthesized and characterized .....	14
<b>1.3 Reactivity of non-IPR fullerenes .....</b>	<b>18</b>
<b>1.4 Mechanism of the fullerene formation .....</b>	<b>19</b>
1.4.1 Proposed mechanisms of the fullerene formation .....	19
1.4.2 Stone-Wales transformation .....	21
<b>1.5 Applications of fullerenes and related derivatives.....</b>	<b>22</b>
1.5.1 Superconductivity of fullerenes .....	22
1.5.2 Luminescence.....	22
1.5.3 Fullerene-based solar cell.....	23
1.5.4 Medicinal applications of fullerene derivatives .....	24
1.5.5 Catalysis .....	26
<b>1.6 Working-out of the subject .....</b>	<b>26</b>
<b>References.....</b>	<b>26</b>
<b>Chapter 2 Non-IPR C<sub>60</sub> isomers stabilized by chlorination.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1 Experimental section .....</b>	<b>44</b>
2.1.1. Experimentation .....	44
2.1.1.1 Reagents .....	44
2.1.1.2 HPLC .....	44
2.1.1.3 HPLC-MS .....	44
2.1.1.4 X-ray diffraction.....	45

2.1.1.5 UV-Vis-NIR spectrum .....	45
2.1.1.6 NMR spectrum .....	45
2.1.1.7 FT-IR spectrum .....	45
2.1.2 Synthesis and extraction of chlorinated fullerene soot .....	46
2.1.3 Isolation of non-IPR C <sub>60</sub> isomers .....	46
2.1.3.1 Multi-stage HPLC of <sup>#1809</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>8</sub> .....	46
2.1.3.2 Multi-stage HPLC of <sup>#1804</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>12</sub> .....	47
2.1.4 Mass spectra of non-IPR C <sub>60</sub> isomers .....	49
2.1.5 UV-Vis-NIR spectra of non-IPR C <sub>60</sub> isomers .....	50
2.1.6 FT-IR spectra of non-IPR C <sub>60</sub> isomers .....	51
2.1.7 Single crystal X-ray diffraction of non-IPR C <sub>60</sub> isomers .....	52
2.1.7 NMR spectra of non-IPR C <sub>60</sub> isomers .....	54
2.1.8 F-C reaction of <sup>#1809</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>8</sub> .....	56
2.1.8.1 Characterization of <sup>#1809</sup> C <sub>60</sub> Cl <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> .....	56
<b>2.2 Results and discussions .....</b>	<b>59</b>
<b>References .....</b>	<b>66</b>
<b>Chapter 3 Small fullerene chlorides C<sub>56</sub>Cl<sub>10</sub> .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1 Experimental section .....</b>	<b>70</b>
3.1.1 Experimentation .....	70
3.1.2 Synthesis and extraction of crude products .....	70
3.1.3 Isolation of <sup>#913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> .....	70
3.1.4 Mass spectrum of <sup>#913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> .....	70
3.1.5 UV-Vis-NIR spectrum of <sup>#913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> .....	71
3.1.6 FT-IR spectrum of <sup>#913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> .....	71
3.1.7 Single crystal X-ray diffraction of <sup>#913</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>10</sub> .....	72
<b>3.2 Results and discussions .....</b>	<b>73</b>
<b>References .....</b>	<b>77</b>
<b>Chapter 4 Chlorofullerenes with triple-sequentially-fused pentagons .....</b>	<b>80</b>
<b>4.1 Experimental section .....</b>	<b>80</b>
4.1.1 Experimentation .....	80
4.1.2 Synthesis and extraction of crude products .....	81
4.1.3 Multi-stage HPLC separation .....	81
4.1.3.1 Isolations of <sup>#540</sup> C <sub>54</sub> Cl <sub>8</sub> 和 <sup>#864</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>12</sub> .....	81
4.1.3.2 Isolations of <sup>#4169</sup> C <sub>66</sub> Cl <sub>6</sub> 和 <sup>#4169</sup> C <sub>66</sub> Cl <sub>10</sub> .....	82
4.1.4 Mass spectra .....	83
4.1.4.1 Mass spectrum of <sup>#540</sup> C <sub>54</sub> Cl <sub>8</sub> .....	83
4.1.4.2 Mass spectrum of <sup>#864</sup> C <sub>56</sub> Cl <sub>12</sub> .....	84
4.1.4.3 Mass spectrum of <sup>#4169</sup> C <sub>66</sub> Cl <sub>6</sub> .....	84
4.1.4.4 Mass spectrum of <sup>#4169</sup> C <sub>66</sub> Cl <sub>10</sub> .....	85
4.1.5 UV-Vis-NIR spectra .....	85

4.1.5.1 UV-Vis-NIR spectrum of $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ .....	85
4.1.5.2 UV-Vis-NIR spectrum of $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ .....	86
4.1.5.3 UV-Vis-NIR spectrum of $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ .....	86
4.1.5.4 UV-Vis-NIR spectrum of $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ .....	87
4.1.6 FT-IR spectra of $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ , $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ , $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ and $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ .....	87
4.1.7 Single crystal X-ray diffraction .....	88
4.1.7.1 Single crystal X-ray diffraction of $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ .....	88
4.1.7.2 Single crystal X-ray diffraction of $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ .....	88
4.1.7.3 Single crystal X-ray diffraction of $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$ .....	89
4.1.7.4 Single crystal X-ray diffraction of $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ .....	90
<b>4.2 Results and discussions .....</b>	<b>91</b>
<b>References .....</b>	<b>98</b>
<b>Chapter 5 Pentagon-fused hollow fullerene in <math>\text{C}_{78}</math> family retrieved by chlorination .....</b>	<b>100</b>
<b>5.1 Experimental section .....</b>	<b>101</b>
5.1.1 Experimentation .....	101
5.1.2 Synthesis and extraction of crude products .....	101
5.1.3 Multi-stage HPLC separation .....	101
5.1.4 Mass spectra .....	102
5.1.4.1 Mass spectrum of $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ .....	102
5.1.4.1 Mass spectrum of $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ .....	103
5.1.5 UV-Vis-NIR spectra of $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ and $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ .....	103
5.1.5 FT-IR spectra of $^{23863}\text{C}_{78}\text{Cl}_8$ and $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ .....	104
5.1.6 $^1\text{H}$ NMR spectrum of $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ .....	104
5.1.7 Single crystal X-ray diffraction of $^{23863}\text{C}_{78}(\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_7$ .....	105
<b>5.2 Results and discussions .....</b>	<b>106</b>
<b>References .....</b>	<b>112</b>
<b>Chapter 6 <math>\text{C}_{68}</math> featured with heptagon captured by chlorine .....</b>	<b>118</b>
<b>6.1 Experimental section .....</b>	<b>119</b>
6.1.1 Experimentation .....	119
6.1.2 Synthesis and extraction of crude products .....	119
6.1.3 Multi-stage HPLC separation of $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ .....	119
6.1.4 Mass spectrum of $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ .....	120
6.1.5 UV-Vis-NIR spectrum of $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ .....	120
6.1.6 Single crystal X-ray diffraction of $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$ .....	121
<b>6.2 Results and discussions .....</b>	<b>122</b>
<b>References .....</b>	<b>127</b>
<b>Chapter 7 Crystallographic characterization of another <math>\text{C}_{70}</math> with adjacent pentagons .....</b>	<b>131</b>
<b>7.1 Experimental section .....</b>	<b>131</b>

7.1.1 Experimentation .....	131
7.1.2 Synthesis and extraction of crude products .....	131
7.1.3 Multi-stage HPLC separation of $^{8064}\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ .....	132
7.1.4 Mass spectrum of $^{8064}\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ .....	133
7.1.5 UV-Vis-NIR spectrum of $^{8064}\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ .....	134
7.1.5 FT-IR spectrum of $^{8064}\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ .....	134
7.1.6 Single crystal X-ray diffraction of $^{8064}\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$ .....	135
<b>7.2 Results and discussions .....</b>	<b>136</b>
<b>References.....</b>	<b>140</b>
<b>Chapter 8 <math>\text{C}_{72}\text{Cl}_4</math>: a pristine fullerene with favorable pentagon adjacent structure .....</b>	<b>143</b>
<b>8.1 Experimental section.....</b>	<b>143</b>
8.1.1 Experimentation .....	143
8.1.2 Synthesis and extraction of crude products .....	143
8.1.3 Multi-stage HPLC separation.....	144
8.1.4 Mass spectrum of $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ .....	145
8.1.5 UV-Vis-NIR spectrum of $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ .....	145
8.1.5 FT-IR spectrum of $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ .....	146
8.1.6 Single crystal X-ray diffraction of $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ .....	146
8.1.7 $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$ .....	148
<b>8.2 Results and discussions .....</b>	<b>149</b>
<b>References.....</b>	<b>153</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>143</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>143</b>

## 摘要

富勒烯是一类完全由碳原子组成的笼状分子，自其于 1985 年被发现之后，引起了人们极大的关注。迄今富勒烯化学已发展成为化学学科中一大重要的分支。而富勒烯化学中的基础就是新型富勒烯的合成与表征，因为这不但是理解富勒烯形成机理的关键，而且为基于富勒烯的物理化学研究提供了全新的起始材料。至今已合成的富勒烯物种不过 60 余种，其中最主要的原因是来自于独立五元环规则（IPR 规则）的限制，它指出具有分离五元环结构的富勒烯（IPR 富勒烯）才能够稳定的存在。反之，具有相邻五元环结构的富勒烯（非 IPR 富勒烯），由于其相邻五元环结构的高局部张力和反芳香性，过于活泼而无法在常规的实验条件下得到。最近十年来，人们通过内嵌衍生化和外接衍生化的策略稳定化这些高度活泼的非 IPR 富勒烯，从而对其获得合成和表征。本论文，主要通过高效液相色谱分离纯化得到了一系列的外接氯稳定化的非 IPR 富勒烯，对它们的结构和性质进行了系统的研究，其中主要内容和创新点包括：

一：首次分离和表征了两个非 IPR  $C_{60}$  异构体： $^{1809}C_{60}$  和  $^{1804}C_{60}$ ，其分别以  $^{1809}C_{60}Cl_8$  和  $^{1804}C_{60}Cl_{12}$  的结构稳定下来。它们的结构通过 X-射线单晶衍射得到确定。这改变了长期以来  $C_{60}$  家族中唯有  $I_h-C_{60}$  才可以获得的现状。这两个  $C_{60}$  异构体表现出了优异的化学位置选择性，这使得它们成为合成新颖富勒烯基功能材料的更好的构筑基元。通过研究  $^{1809}C_{60}Cl_8$  的热裂解脱氯过程和脱氯后的碳笼间的转化，证实 Stone-Wales 旋转在  $I_h-C_{60}$  形成过程中起到重要作用，为  $C_{60}$  的形成机理研究提供实验证据。

二：分离和表征了一个全新的小富勒烯： $^{913}C_{56}$ ，以其氯化物  $^{913}C_{56}Cl_{10}$  被捕获得到。它是第一例确切表征的  $C_{56}$  富勒烯，其含有四对相邻五元环。 $^{913}C_{56}$  的分离和表征对于研究小富勒烯的形成，稳定化及其化学性质研究都具有重要意义。此外，晶态中  $^{913}C_{56}Cl_{10}$  通过 C-Cl $\cdots$ Cl-C 弱相互作用组装成为特殊的直线型一维分子链，而这种一维自组装链可能可以通过选择性的取代反应使其转化为富碳的一维高分子聚合物链，从而在电子材料和力学材料方面具有重要的潜在应用。

三：一类以三重顺联相邻五元环结构为特征的富勒烯 ( $^{540}\text{C}_{54}\text{Cl}_8$ ,  $^{864}\text{C}_{56}\text{Cl}_{12}$ ,  $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_6$  和  $^{4169}\text{C}_{66}\text{Cl}_{10}$ ) 被分离得到, 并对其进行了充分, 确凿的结构表征。这标志着富勒烯家族中新添了一类重要的成员, 并且表明三重顺联相邻五元环结构是在富勒烯家族中普遍存在的构筑单元。这预示着将来会有更多的含有该结构的富勒烯的合成, 分离和表征。这为探索气相富勒烯的形成机理和以含有三重顺联相邻五元环的富勒烯为基元的功能材料提供巨大的机会和广阔的发展空间。而其三重顺联相邻五元环结构所具有的特殊氯化图样不但使得含有该结构的富勒烯衍生物都是手性分子而且加深对富勒烯氯化机理的理解。

四：首次通过氯化成功获得了第一个非 IPR 的空心  $\text{C}_{78}$  富勒烯, 通过 X-射线单晶衍射表征了其结构, 并发现  $\text{C}_{78}\text{Cl}_8$  具有优异的化学位置选择性。理论计算指出不同的 C-Cl 键长, 中间体的稳定性以及空间位阻效应是导致位置选择性的主要因素。这种化学位置选择性为研究非 IPR 空心高富勒烯的化学修饰及功能化提供了新的契机, 也使得这些非 IPR 氯化富勒烯成为了更具优势的构造手性富勒烯基的超分子结构的重要基元。

五：首次分离得到了一个含有七元环结构的富勒烯  $\text{C}_{68}$ , 以其氯化物  $\text{C}_{68}\text{Cl}_6$  被捕获得到。其 X-射线单晶衍射表征揭示了含有七元环结构的富勒烯的几何结构特点, 特别是与七元环结构相关的张力释放效应。含有七元环的  $\text{C}_{68}$  使得人们认识到含有七元环结构的富勒烯对于富勒烯的形成过程中具有重要意义, 是重要的反应中间体。

六：一个全新的  $\text{C}_{70}$  非 IPR 异构体, 以其氯化物  $^{8064}\text{C}_{70}\text{Cl}_{10}$  的形式, 被分离和表征。晶体衍射数据揭示了它确切的几何结构。其特征性的相邻五元环结构使它成为第一例的空心非 IPR  $\text{C}_{70}$  富勒烯。这个全新的非 IPR  $\text{C}_{70}$  异构体的分离和表征提供了有别于常见的  $D_{5h}\text{-C}_{70}$  之外的宝贵机会, 去研究其特有的物理和化学性质。

七：分离得到了第一例的空心  $\text{C}_{72}$  富勒烯:  $^{11188}\text{C}_{72}$ , 以  $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$  的形式被稳定下来的。通过 X-射线单晶衍射分析, 成功地获得了  $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$  确切的分子结构, 并通过  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱得到进一步的确认。 $^{11188}\text{C}_{72}\text{Cl}_4$  其最为显著的特点就是, 其具有比 IPR 异构体更为稳定的碳笼。根据变温的质谱实验证据, 我们发现裸的  $^{11188}\text{C}_{72}$  碳笼在实验上是可能获得的, 并在一定条件下稳定下来。这为进一步的研究这一特殊的非 IPR  $\text{C}_{72}$  富勒烯提供了宝贵的实验契机。

八：根据上述获得的大量的氯化非 IPR 富勒烯，对其结构进行分析和总结，提出了非 IPR 富勒烯稳定化的内在原理——局部张力释放原理和局域芳香性原理。这无论是对于理解非 IPR 富勒烯外接衍生稳定化机理还是对于研究非 IPR 富勒烯衍生物的化学反应性都有着重要的理论指导意义。

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Fullerenes are cage-shaped molecules composed of carbon atoms, which have attracted great attentions of chemists since their discovery in 1985. The fullerene science has become a strong branch of modern chemistry nowadays. The synthesis and characterization of new fullerene species are always the fundament of fullerene science, because the new fullerenes not only are vital for understanding the mechanism of fullerene formation, but also provide novel building blocks for fullerene-based materials. However, up to date, about 60 kinds of fullerenes have been synthesized and characterized, the amount of which is less than 1% compared with the number of all possible fullerene isomers. It is due to the constraint of Isolated Pentagon Rule, which states that the fullerenes with isolated pentagon ring are stable otherwise instable. In principle, the fused pentagons are anti-aromatic with severe local strain, resulting in the lability of fused-pentagon fullerenes. In recent decade, these fused-pentagon fullerenes have been stabilized in terms of endohedral derivatization and exohedral derivatization. In the thesis, we reported a series of novel fused-pentagon fullerenes, which were captured and stabilized as their chlorides isolated by high performance liquid chromatography. Their structures and properties are investigated systematically. The findings are following:

I: In contrast with the dogma that  $I_h$ -C<sub>60</sub> is the only isolable C<sub>60</sub> isomer, we show the existence of otherwise isomers of C<sub>60</sub>, stabilized by chlorination and isolated in yields adequate for any typical fullerene studies. The unique pentagon–pentagon ring fusion featured by these isomers imparts them with interesting chemical reactivity as demonstrated by site-specific replacement of the exohedral Cl atoms. The successful synthesis of these site-differentiated compounds also portends the possibility of creating novel, fullerene-based functional materials. Fundamentally, by studying the thermal dechlorination and transformation of the chlorinated isobuckminsterfullerenes, promising evidence has been obtained in support of the Stone–Wales rearrangement for the formation of  $I_h$ -C<sub>60</sub>.

II: Our experiments have demonstrated the existence of C<sub>56</sub> (#913), a new entrant in the family of smaller fullerenes. The otherwise unstable IPR-violating C<sub>56</sub> has been macroscopically stabilized by chlorination as C<sub>56</sub>Cl<sub>10</sub>, and thus provides significant experimental opportunities into the new world of fullerenes smaller than C<sub>60</sub>. The crystallographic data of C<sub>56</sub>Cl<sub>10</sub> reveal an unusual Cl···Cl short contact and the



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库